第36卷 第3期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.3
2016年6月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Jun. 2016

低合金钢在高矿化度矿井水环境下的腐蚀行为

潘俊艳[1] 陈华辉[1] 马 峰[1] 谢 波[2] 吴迎飞[1] 赵 赋[1] 张祚炜[1]

1. 中国矿业大学 (北京) 机电与信息工程学院材料科学与工程系 北京 100083;
2. 山东兖州煤业股份有限公司综机管理中心 兖州 272100

摘要: 对27SiMn,30CrMnSi,30CrMnTi,40Cr低合金钢以及Q550等5种液压支架常用钢在高矿化度矿井水中的腐蚀性能进行了研究,并以自来水、NaCl溶液作为对比腐蚀介质进行比较。通过理论计算、盐雾实验、浸泡实验以及电化学实验进行了一系列腐蚀性能测试,同时利用SEM,EDS和XRD等分析手段对成分和形貌进行了分析。结果表明:Cr和Si对低合金钢的耐蚀性有较大影响:在Cl^-环境下,Si的作用较大,Cr次之;在O_2 (水、大气) 环境下,Cr的作用较大,Si次之。因此,在矿井水环境下,30CrMnTi和40Cr低合金钢具有较好的耐蚀性。低合金钢在矿井水下的腐蚀,不仅与合金元素有关,还与矿物离子形成的垢膜致密性有关。水垢一方面填充了铁锈腐蚀产物疏松多孔的结构,减缓了低合金钢的腐蚀速率;另一方面,垢下区域由于电解质溶液中氧浓度较低,又加快了腐蚀速率。在3种不同腐蚀介质中,低合金钢的腐蚀程度从大到小依次为:3.5%NaCl溶液>高矿化度矿井水>自来水。

关键词: 低合金钢 矿井水 腐蚀
中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)03-0253-07

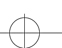
Corrosion Behavior of Low Alloy Steels in High-mineralized Mine Water

PAN Junyan[1], CHEN Huahui[1], MA Feng[1], XIE Bo[2], WU Yingfei[1], ZHAO Fu[1], ZHANG Zuowei[1]

1. Department of Materials Science and Engineering, School of Mechanical Electronic and Information Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Management Center of Synthesizing Mining Equipment, Yanzhou Co., LTD., Yanzhou 272100, China

Abstract: The corrosion behavior of low alloy steels, such as 27SiMn, 30CrMnSi, 30CrMnTi, 40Cr and Q550 was studied comparatively in high-mineralized coal mine water, tap water and NaCl solution by means of immersion test, salt spray test and electrochemical methods as well as XRD and SEM with EDS. The results showed that elements Cr and Si can significantly affect the corrosion resistance of low alloy steels: in chloride containing media, Si exhibits stronger effect than Cr on the corrosion; whereas in the presence of oxygen (water and gas phase), Cr exhibits stronger effect than Si. Therefore, 30CrMnTi and 40Cr have better corrosion resistance in the coal mine water. The corrosion behavior of the low alloy steels in the coal mine water depend not only on the role of alloying elements but also on the compactness of the formed limescale induced by mineral ions.

定稿日期: 2015-07-22
基金项目: 兖州综采设备项目 (U03320) 资助
作者简介: 潘俊艳,女,1989年,硕士生
通讯作者: 陈华辉,E-mail: chh@cumtb.edu.cn,研究方向为表面强化技术及涂层材料、材料腐蚀及耐蚀涂层
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.128



The limescale, on one hand, can fill the porous rust layer, which slows down the corrosion rate of the steel, however, on the other hand, due to the low concentration of oxygen at the zone below the limescale, where the corrosion of the steel can be accelerated. Finally the corrosivity of three corrosive media can be ranked as the order from severe to mild: 3.5%NaCl solution, high mineralized mine water and tap water.

Key words: low alloy steel, mine water, corrosion

1 前言

据中国煤炭工业网对2005年全国煤矿安全生产状况的统计分析，顶板事故死亡人数占全国煤矿事故总死亡人数的33.3%，仅次于煤矿瓦斯事故(36.0%)。顶板事故中，由于液压支架失效而引发的顶板事故占相当大的比例[1,2]。

液压支架是一种利用液体压力产生支撑力并实现自动移设来进行顶板支护和管理的一种液压动力装置，是综合机械化采煤不可缺少的配套设备[3,4]。

由于煤矿井下环境中存在大量的腐蚀介质，而且相对湿度大，液压支架长年累月在这种环境中工作，往往会导致液压支架零部件大量腐蚀失效或性能降低[5,6]。高矿化度矿井水的存在，进一步加快了液压支架的腐蚀速率。但是，目前针对液压支架的腐蚀问题，研究工作主要集中在对其活柱表面进行腐蚀防护[7]。对于液压支架其他关键结构件，如轴类、阀板、支架以及缸体等在高矿化度矿井水环境下的腐蚀研究工作较少。

本文主要通过盐雾实验、浸泡实验以及电化学实验等腐蚀性能测试方法对矿用液压支架常用的几种低合金钢进行腐蚀性能测试，探究不同低合金钢在高矿化度矿井水环境下的腐蚀机理与电化学行为差异。

2 实验方法

本实验中选用的钢材主要有：27SiMn，30CrMnSi，30CrMnTi，40Cr和Q550钢，这些都是煤矿常用钢种。盐雾实验与浸泡实验中，试样尺寸为50 mm×10 mm×5 mm；电化学实验中，试样尺寸为12 mm×12 mm×5 mm。低合金钢的化学成分如表1所示。

低合金钢试样用粒径为150~10 μm的SiC砂纸进行打磨，然后在超声波清洗器中用去离子水充分去油、洗涤，最后用酒精试剂脱脂，迅速干燥后，放入干燥器内备用。

实验中使用的矿井水由山东兖州赵楼煤矿提供，矿井水pH值为7.9，属弱碱性环境，矿化度较高，其离子浓度达到了4973.57 mg/L，其中主要的阳离子为Na^{+}，Ca^{2+}和Mg^{2+}，阴离子主要是Cl^{-}，SO_4^{2-}和HCO_3^{-}，还有一定量的NO^{2-}和NO^{3-}。

盐雾实验采用连续喷雾测试，喷雾压力为0.1 MPa，盐雾箱内温度为(40± 1.5) ℃，盐水为5%(质量分数) NaCl水溶液；盐雾实验周期为150 h。

浸泡实验在HH-6数显恒温水浴锅中进行，浸泡介质分别为高矿化度矿井水和自来水，浸泡温度为40 ℃，浸泡周期为900 h。

电化学测试采用三电极体系，在CS系列电化学测试工作站进行。参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为Pt电极，测试溶液分别为高矿化度矿井水、自来水以及3.5% (质量分数) NaCl溶液。

采用HITACHIS- 3400N扫描电子显微镜(SEM) 以及Oxford IE250能谱仪 (EDS) 对实验所用钢材的腐蚀形貌以及腐蚀产物进行分析。采用D/max-2500型X射线衍射仪 (XRD) 分析5种钢材腐蚀产物的组分，工作电压为40 kV，工作电流为40 mA，使用CuK_α靶，扫描速率4°/min，扫描范围10°~90°。

3 结果与讨论

大气腐蚀环境下，根据英国Hudson所进行的60个钢种的实验结果，合金元素量与钢的腐蚀速率(v) 的关系式如下[8]：

$$v = 6.44 - 1.167(C) - 1.001(Si) - 0.269(Mn) - 2.410(S) - 10.812(P) - 0.744(Ni) - 2.438(Cu) - 1.182(Cr) \quad (1)$$

利用式 (1) 中合金元素含量与腐蚀速率的关系，根据表1所给实验钢种的每种化学成分含量的平均值，计算得出不同钢种在理论大气环境下的腐蚀速率 (见图1)。可以看出，30CrMnSi低合金钢在大气腐蚀环境下具有较低的腐蚀速率；30CrMnTi和40Cr低合金钢腐蚀速率相差不大，略高于30CrMnSi；Q550和低合金钢27SiMn腐蚀速率高于其他3种低合金钢。

根据Hudson公式，可知在大气腐蚀环境下，合金元素Cr和Si可显著提高低合金钢的耐大气腐蚀性能，而Mn含量的增加对钢的耐大气腐蚀能力没


表1 实验用钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of tested steels

(mass fraction / %)

Steel	C	Si	Mn	Mo	Cr	B	Ti	Fe
27SiMn	0.24~0.34	1.10~1.40	1.10~1.40	---	---	---	---	Bal.
30CrMnSi	0.27~0.34	0.90~1.20	0.80~1.10	---	0.80~1.10	---	---	Bal.
30CrMnTi	0.27~0.34	0.19~0.37	0.80~1.10	---	1.00~1.30	---	0.04~1.10	Bal.
40Cr	0.37~0.44	0.17~0.37	0.50~0.80	---	0.80~1.10	---	---	Bal.
Q550	≤0.18	≤0.55	1.00~1.60	≤0.40	≤0.40	≤0.003	---	Bal.

Note: The contents of other elements in the steels: S≤0.035; P≤0.035; Cu≤0.3; Ni≤0.3

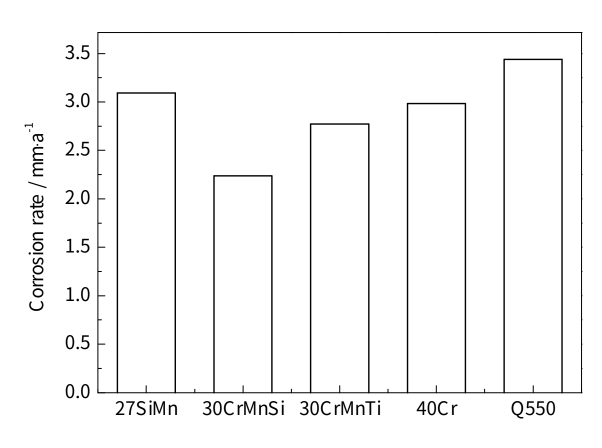


图1 实验用钢的理论大气腐蚀速率

Fig.1 Calculated atmospheric corrosion rate of tested steels

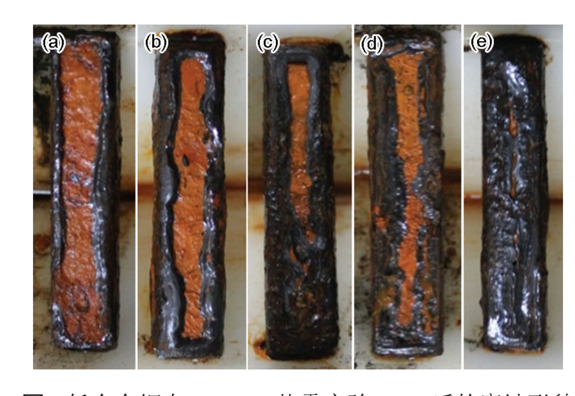


图2 低合金钢在5%NaCl盐雾实验150 h后的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphologies of 27SiMn (a), 30CrMnSi (b), 30CrMnTi (c), 40Cr (d) and Q550 (e) low alloy steels after 5%NaCl salt spray test for 150 h

有明显作用[8,9]。因此高Mn和低Cr含量的Q550和27SiMn低合金钢在大气中的耐腐蚀能力较差。

除了理论计算结果，本文还对5种钢材进行了一系列腐蚀性能测试。

3.1 盐雾实验测试结果

低合金钢在盐雾实验中连续喷雾150 h后的表面腐蚀形貌见图2。可以看出，在高Cl⁻气氛下，随着喷雾时间的延长，低合金钢表面全部被腐蚀产物所覆盖，且出现边界锈层鼓起的现象，表面腐蚀较为严重。低合金钢表面的腐蚀产物主要由赤色和黑色的锈蚀物组成。

由图2可以看出，Q550钢在盐雾实验中，表面几乎全部被黑色的锈蚀物所覆盖。对其腐蚀产物进行XRD分析 (图3)，可见腐蚀产物主要由少量赤色的FeOOH和大量黑色的Fe_3O_4所组成。

根据低合金钢在腐蚀介质中的电化学反应过程和Cl^-对低合金钢的破坏作用 (参见图2)，可以看出27SiMn和30CrMnSi在Cl^-腐蚀环境下，耐蚀性能最好；30CrMnTi和40Cr低合金钢次之；Q550钢在盐雾

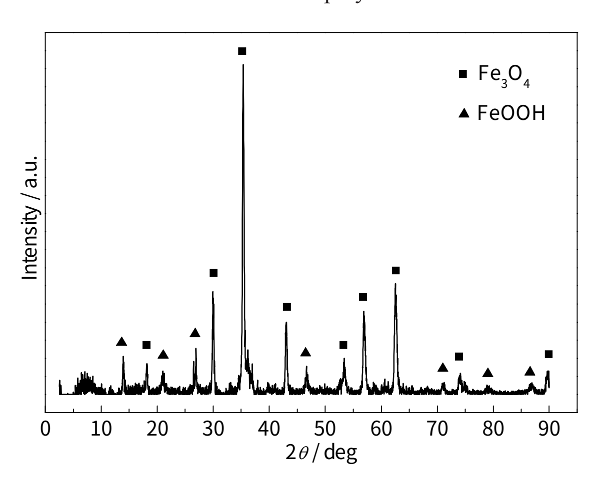


图3 Q550钢在盐雾实验环境下腐蚀150 h后表面锈蚀物的XRD谱

Fig.3 XRD pattern of surface rust layer of Q550 steel after 5%NaCl salt spray test for 150 h

实验中腐蚀最为严重。说明Si和Cr有较好的抗Cl^-侵蚀作用。

低合金钢在盐雾气氛下的腐蚀机理为：Cl^-具有一定的水合能，容易吸附在低合金钢表面的孔隙和

裂缝等部位，取代保护低合金钢氧化层的O，从而使低合金钢受到破坏。

同时，除了Cl^-外，溶解于盐溶液中的O还能够引起低合金钢表面的去极化过程，加速阳极溶解。钢铁材料在这种环境中主要发生氧去极化腐蚀。锈蚀层对于锈层下基体Fe的离子化起到了强氧化剂的作用。随着腐蚀产物的形成，使得渗入低合金钢缺陷里的盐溶液体积膨胀，由此增强了低合金钢的内部应力，导致锈层鼓起[10]。

3.2 浸泡实验测试结果

图4为低合金钢在高矿化度矿井水与自来水介质中浸泡900 h后的表面腐蚀形貌。可以看出，5种钢材在高矿化度矿井水中的腐蚀程度比自来水中严重，表现在：腐蚀区域增大，锈蚀层增厚。从表面形貌上看，40Cr低合金钢的耐蚀性稍优于27SiMn, 30CrMnSi和30CrMnTi 3种低合金，Q550钢的腐蚀程度最为严重。

从图4还可以看出，矿井水腐蚀的表面除了Fe的锈蚀物外，还可看到明显的白色固态物质。对其进行SEM形貌观察 (图5) 与EDS分析 (图6)，可以看出，30CrMnTi低合金钢白色固态物质致密度较好，EDS结果未能测到Fe，主要元素为Ca，C和O，这说明试样表面白色区域为水垢覆盖区。27SiMn低合金钢以及Q550钢腐蚀表面由片状的铁锈产物与

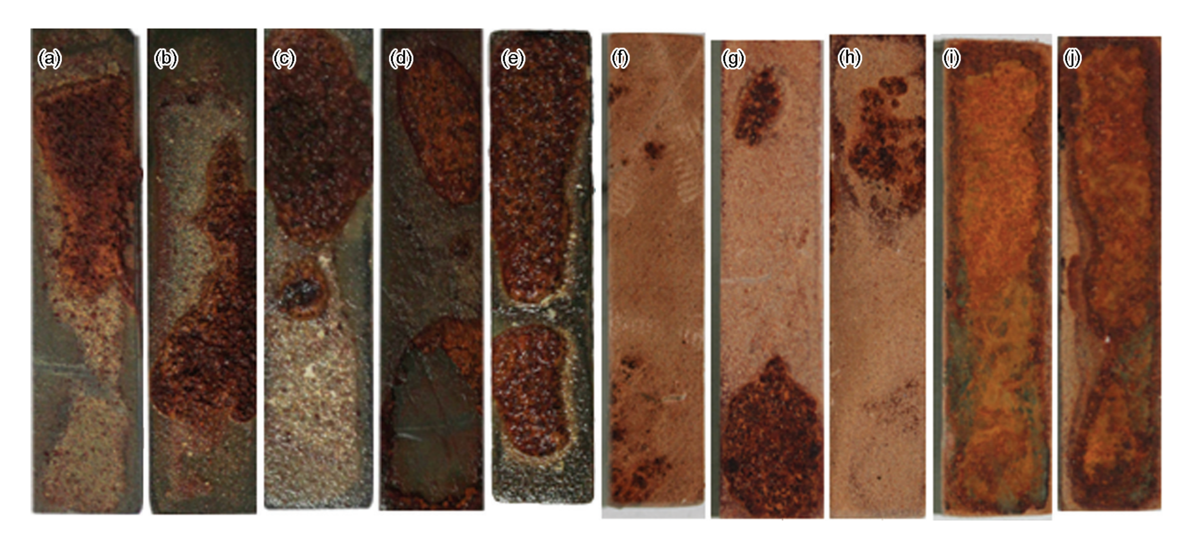


图4 低合金钢在矿井水和自来水介质中浸泡900 h后的腐蚀形貌图

Fig.4 Corrosion morphologies of 27SiMn (a, f), 30CrMnSi (b, g), 30CrMnTi (c, h), 40Cr (d, i) and Q550 (e, j) steels in mine water (a~e) and water (f~j) for 900 h

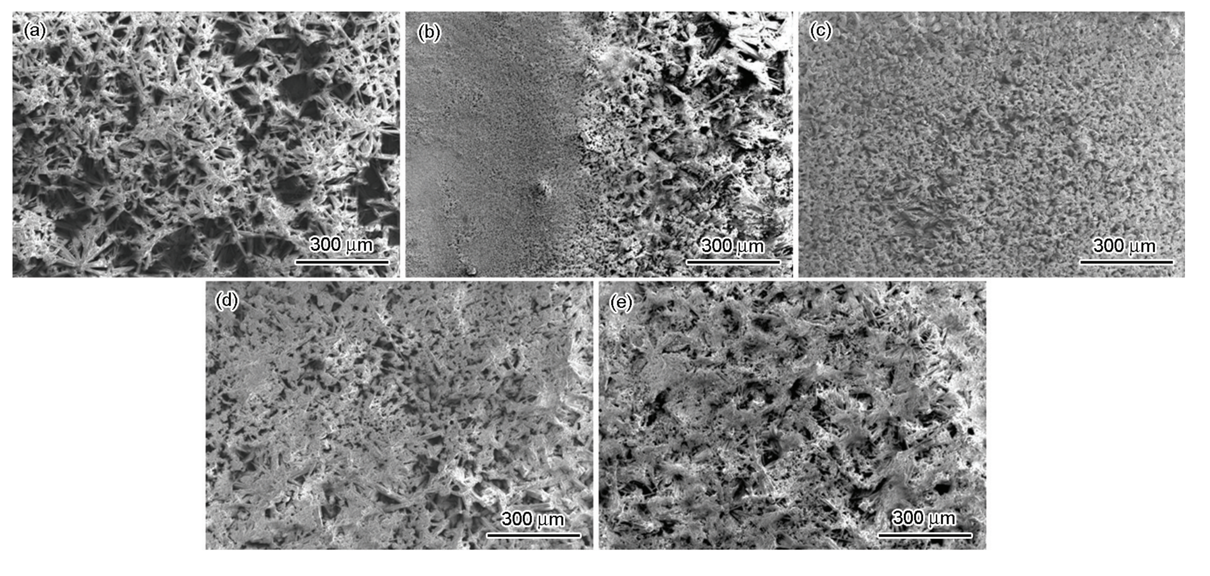
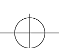
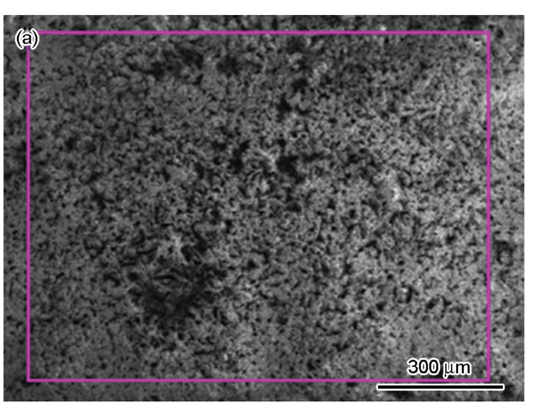
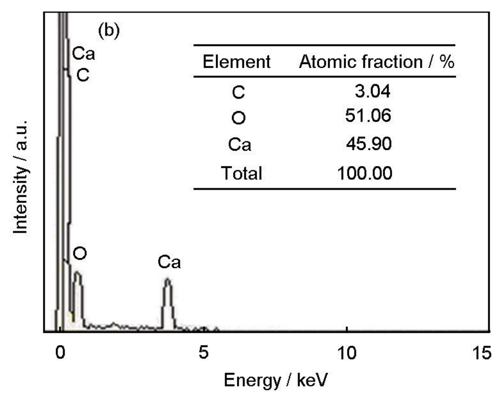


图5 低合金钢在矿井水中浸泡900 h的SEM像

Fig.5 SEM images of 27SiMn (a), 30CrMnSi (b), 30CrMnTi (c), 40Cr (d) and Q550 (e) low alloy steels immersed in mine water for 900 h







Element	Atomic fraction / %
C	3.04
O	51.06
Ca	45.90
Total	100.00

图6 30CrMnTi钢在矿井水中浸泡900 h后表面腐蚀产物SEM像及EDS结果

Fig.6 SEM image (a) and EDS analysis (b) of surface corrosion products of 30CrMnTi steel immersed in mine water for 900 h

水垢物构成，呈网状多孔结构，致密性差 (图5a和e)；30CrMnSi水垢覆盖的区域致密性好，但是水垢与铁锈物的混合区结构致密性差 (图5b)；40Cr低合金钢表面由片状铁锈产物和较致密的水垢所组成，表面锈蚀物的致密性优于27SiMn和Q550钢 (图5d)。

由上可知，低合金钢在矿井水介质中，首先在低合金钢表面发生O的去极化反应，从而导致低合金钢发生阳极溶解，在低合金钢的表面形成Fe的腐蚀产物，矿井水介质中的成垢离子Ca^{2+}，Mg^{2+}和Cl^-，SO_4^{2-}等加速并参与低合金钢表面的腐蚀，形成水垢。水垢一方面填充了铁锈腐蚀产物疏松多孔的结构，阻滞了腐蚀介质进一步渗入到基体表面，减缓了低合金钢的腐蚀速率；另一方面，垢下区域由于电解质溶液中O浓度较低，电位也较低，是腐蚀电池的阳极，又加快了腐蚀速率[11,12]。随着腐蚀的进行，腐蚀产物在垢下进一步生成和铺展，由于腐蚀产物的活性较低，其电极电位较高，而形成的锈蚀层又是不完整的，这就导致它与电位相对较负的钢铁基体构成了电偶腐蚀[13]，从而使腐蚀向钢铁基体内部和周边扩展。

Q550和27SiMn低合金钢由于耐蚀性较差，且在矿井水下形成的垢膜疏松多孔，电解质溶液很容易渗透到基体表面，加速钢的腐蚀；30CrMnTi和40Cr低合金钢表面由于形成的垢膜较为致密，可以阻挡腐蚀介质渗入，减缓腐蚀。因此，低合金钢在矿井水下的腐蚀，不仅与矿物离子有关，还与矿物离子形成的垢膜的致密性有关。

矿井水中含有溶解度较小的钙镁盐类是水垢形成的主要原因。垢下腐蚀还常出现在锅炉锅筒底部温度较高的部位，该部位容易生成坚硬致密的水垢。在锅炉恶劣工况作用下，垢下腐蚀的部位容易发生鼓包变形、穿孔和破裂现象，轻者造成锅炉停炉，影响企业生产，严重者会引起锅炉爆炸[14,15]。

3.3 EIS电化学性能测试结果

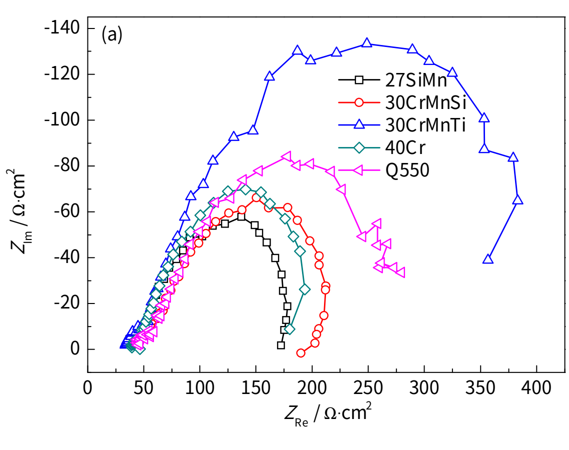
低合金钢在高矿化度矿井水、自来水以及3.5% NaCl介质中的Nyquist图见7。可以看出，低合金钢在自来水中的阻抗弧半径远大于在矿井水介质和在3.5%NaCl溶液中的，即在3种腐蚀介质中的腐蚀程度由大到小依次为：3.5%NaCl＞矿井水＞自来水。

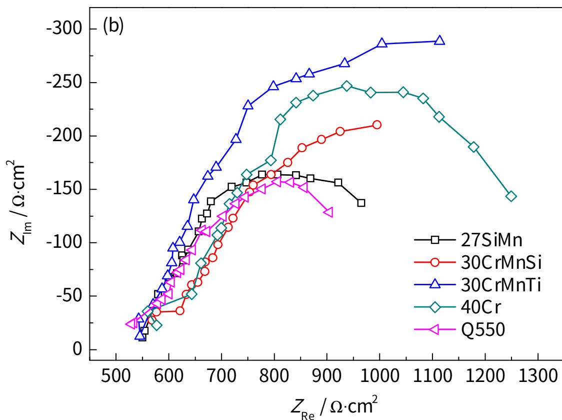
低合金钢高频区容抗弧反映了电极表面的电化学反应过程，之后低合金钢溶解时形成的氧化膜在初期具有一定的保护性。但是由于腐蚀过程中产生的腐蚀产物铁锈具有疏松多孔的特点，导致电解液开始渗入到基体表面，表现为扩散过程控制的特征。试样在矿井水介质与3.5%NaCl溶液中浸泡的EIS谱中，低频区出现了实部收缩现象，这是由于低合金钢在腐蚀溶液中表面发生局部腐蚀的原因。

在矿井水介质中 (图7a)，30CrMnTi低合金钢具有较大的容抗弧半径，而27SiMn低合金钢容抗弧半径最小。这是由于30CrMnTi低合金钢在矿井水腐蚀介质中，电极表面成垢离子的堆积与粘附，填补了铁锈物疏松多孔的结构；而27SiMn低合金钢表面锈蚀物的致密性最差，在矿井水介质中的耐蚀性能劣于其他低合金钢。

自来水介质中，30CrMnTi与40Cr低合金钢具有较大的容抗弧半径；27SiMn与Q550低合金钢容抗弧半径最小 (图7b)。在自来水介质中，由于腐蚀过程的进行主要是O的去极化反应，考虑到低合金钢中合金元素Cr对耐蚀性的提高，因此27SiMn与Q550两种低合金钢耐蚀性劣于其他3种低合金钢。自来水介质中，Cr和Si可显著提高低合金钢的耐蚀性能，其中Cr的作用较为显著。

3.5%NaCl溶液中，腐蚀过程主要依赖于Cl^-对





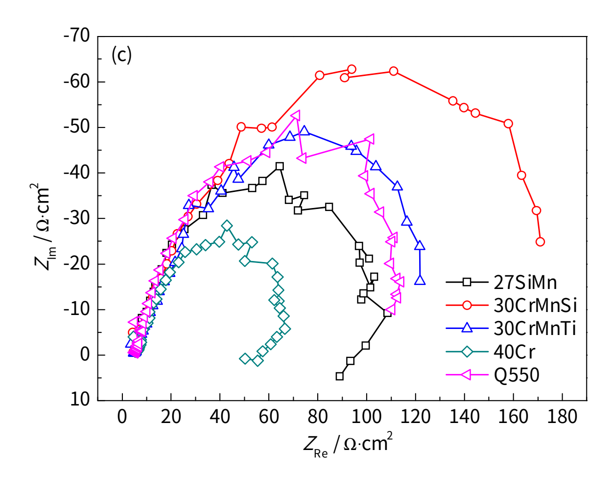


图7 低合金钢在3种不同介质中的电化学阻抗谱

Fig.7 Impedance spectroscopies of low alloy steels immersed in mine water (a), water (b) and 3.5%NaCl solution (c)

低合金钢的破坏作用以及O的去极化反应。由于Cl^-极强的穿透能力，使得低合金钢在3.5%NaCl溶液中耐蚀性能最差。对于具有较高Si含量的30CrMnSi和27SiMn低合金钢表现为较好的耐蚀性能，说明Cl^-环境下，Si是提高低合金钢耐蚀性的有效元素[8]。而40Cr低合金钢耐蚀性能较差，Cr的存在，对低合金钢耐蚀性没有明显的影响。但是根据盐雾实验结果，可知长期的Cl^-环境下，Q550钢的腐蚀程度会远远超过其他低合金钢。

4 结论

(1) Cr和Si对低合金钢的耐蚀性有较大影响。在Cl^-环境下，Si的作用较大，Cr次之；在O_2(水、大气)环境下，Cr的作用较大，Si次之。

(2) 矿井水介质中的成垢离子加速并参与低合金钢表面的腐蚀，形成水垢。垢膜致密会减缓低合金钢的腐蚀，但垢膜下的氧浓差电池又会加速腐蚀。30CrMnTi和40Cr低合金钢表面垢膜较致密，耐蚀性较好；Q550钢表面垢膜疏松，腐蚀严重。

(3) 低合金钢在3种腐蚀介质中的腐蚀程度由大到小依次为：3.5%NaCl＞矿井水＞自来水。

参考文献

[1] Zhu Y M. Statistics and analyst of coal mine safe accidents [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2011
(朱月敏. 煤矿安全事故统计及分析 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2011)

[2] Wang Z H. Corrosion mechanism and protection techniques of columns of hydraulic supports [J]. Min. Mach., 2011, 39(9): 16
(王志华. 液压支架立柱的腐蚀机理及其防护 [J]. 矿山机械, 2011, 39(9): 16)

[3] Guo H J, Sun Z P. Introduction to the quality control of hydraulic support [J]. Technol. Innov. Appl., 2012, (3): 9
(郭红娟, 孙志平. 浅谈液压支架的质量控制 [J]. 科技创新与应用, 2012, (3): 9)

[4] Shan Q, LI S, Liu L Z, et al. The influence on the corrosion of hydraulic support system of chloride ions in the transmission medium and preventive measures [J]. Procedia Eng., 2011, 26: 1214

[5] Melchers R E. The effects of water pollution on the immersion corrosion of mild and low alloy steels [J]. Corros. Sci., 2007, 49(8): 3149

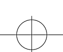
[6] Liu S S, Yang L G, Huang X Z. To investigate the surface treatment systems of hydraulic support [J]. Coal Eng., 2007, (9): 95
(刘双双, 杨雷岗, 黄孝章. 液压支架表面处理方法探讨 [J]. 煤炭工程, 2007, (9): 95)

[7] Du X Y. Research of electroless plating Ni-P-based protection system on hydraulic support [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2012
(杜学芸. 液压支架立柱化学镀Ni-P基防护体系研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2012)

[8] Hung J Z, Zuo Y. Corrosion Resistance & Corrosion Data of Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002
(黄建中, 左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002)

[9] Chandler K A, Kilcullen M B. Corrosion-resistant low-alloy steels: A review with particular reference to atmospheric conditions in the united kingdom [J]. Br. Corros., 1970, 5(1): 24

[10] Lu Y L, Cao M X. Discussion on influencing factors of neutral salt



spray test [J]. Mei Shan Technol., 2012, (1): 56
(陆永亮, 曹美霞. 中性盐雾试验影响因素探讨 [J]. 梅山科技, 2012, (1): 56)

[11] Cheng H P, Wang D J. Corrosion mechanisms of oxygen concentration cell in oil wells [J]. Corros. Prot. Petrochem. Ind., 2014, 31 (1): 46
(程海鹏, 王东江. 氧浓差电池在油井的腐蚀机理 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2014, 31(1): 46)

[12] Jia H L, Zhao C P, Wang H. Phenomenon of oxygen concentration cell in pipeline [J]. Pipeline Tech. Equip., 2012, (3): 51
(贾恒磊, 赵春平, 汪浩. 管线的氧浓差电池现象 [J]. 管道技术与设备, 2012, (3): 51)

[13] He Y Q, Sun B, Liu Z Y, et al. Effects of oxide scale on industrial atmosphere corrosion of low carbon steels [J]. J. Northeastern Univ. (Nat. Sci.), 2013, 34(10): 1416
(何永全, 孙彬, 刘振宇等. 氧化铁皮对低碳钢大气腐蚀行为的影响 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2013, 34(10): 1416

[14] Zhao H R. The form of corrosion and mechanism of action of under-deposit corrosion of boiler are researched [J]. Technol. Wind, 2015, (2): 140
(赵海瑞. 锅炉垢下腐蚀的类型及其作用机理研究 [J]. 科技风, 2015, (2): 140)

[15] Xu S. Study of DZL2/4-1.0-W II boiler bottom under-deposit corrosion [J]. Equip. Manuf. Technol., 2013, (9): 79
(徐松. DZL2/4-1.0-W II 型锅炉锅筒底部垢下腐蚀探讨 [J]. 装备制造技术, 2013, (9): 79)

